

RECEIVED
18 MAR 2004

PCTAJP03/16542

WIPO PCT

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年12月25日

出願番号 Application Number: 特願2002-374553

[ST. 10/C]: [JP2002-374553]

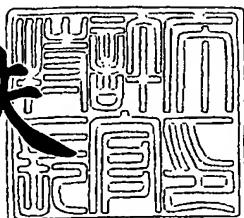
出願人 Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 E051P39
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成14年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/153
C22C 45/02
B22F 3/02
B22F 9/08
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-8
06
【氏名】 井上 明久
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区長町8-11-20-603
【氏名】 沈 宝龍
【特許出願人】
【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 048541
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 新規喪失の例外証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って提出する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 噴霧法によって得られた粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで $3800\text{ }(\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19\text{ }(A/m)$ 以下の保磁力(Hc)を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co:4~15%, Ga:0.5~10%, P:7~15%, C:3~7%, B:3~7%, Fe:残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、Txは結晶化開始温度、Tgはガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K 以上を有し、かつ T_g/T_1 （ただし、Tgはガラス遷移温度、T1は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料。

【請求項2】 噴霧法によって得られた粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで $3800\text{ }(\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19\text{ }(A/m)$ 以下の保磁力(Hc)を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga:0.5~10%, P:7~15%, C:3~7%, B:3~7%, Si:1~7%, Fe:残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただしTxは結晶化開始温度、Tgはガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K 以上を有し、かつ T_g/T_1 （ただし、Tgはガラス遷移温度、T1は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料。

【請求項3】 請求項1又は2記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料を $573\sim723\text{ K}$ の温度範囲で熱処理した $6000\text{ }(\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $14\text{ }(A/m)$ 以下の保磁力(Hc)を持つことを特徴とする金属

ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料。

【請求項4】 ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、分級する事によって得られた粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を、昇温速度 $40\text{ K}/\text{分}$ 以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、 200 MPa 以上の圧力下で焼結することを特徴とする請求項1又は2記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項5】 放電プラズマ焼結法により焼結することを特徴とする請求項4記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項6】 ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形することを特徴とする請求項4又は5記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項7】 焼結後 $573\sim723\text{ K}$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする請求項3記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項8】 組成が原子%で、Co： $4\sim15\%$ ，Ga： $0.5\sim10\%$ ，P： $7\sim15\%$ ，C： $3\sim7\%$ ，B： $3\sim7\%$ ，Fe：残部、又は組成が原子%で、Ga： $0.5\sim10\%$ ，P： $7\sim15\%$ ，C： $3\sim7\%$ ，B： $3\sim7\%$ ，Si： $1\sim7\%$ ，Fe：残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴を急冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属ガラス合金の球状粒子を焼結した高密度焼結体からなり、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる磁気特性に優れた金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

軟磁性合金材料で、従来、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどの用途に使用されているものとして、例えば、Fe-Si、Fe-Si-Al合金（センダスト）、Ni-Fe合金（パーマロイ）、Fe基又はCo基のアモルファス合金材料などが挙げられる。ところで、DCモータのコアなどに軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状とすることが有効であるが、従来、上記のアモルファス合金材料は、溶融金属を急冷することによって作製されており、得られる形状は、薄帯、線材、粉末、薄膜に限定されていた。

【0003】

そこで、従来、このようなアモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように、比較的低温で焼結しなければならないため、高密度の焼結体が得られないという問題があった。

【0004】

本発明者らは、先に、必須元素としてGaを含有するFe-Al-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-(Nb, Zr, Mo, Cr, V, W, Ta, Hf, Ti)-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-Ga-(P, C, B)系のFe基軟磁性金属ガラス合金を開発した（特許文献1～5）。また、Gaを含有しないFe-Al-P-C-B-(Cr, Mo, V)系のFe基軟磁性金属ガラス合金が開発されている（特許文献6）。

【0005】

最近では、過冷却液体域を有する金属ガラス合金の粉体が焼結されてなる金属ガラス焼結体が提案されている。この金属ガラス焼結体は、バルク状の焼結体であってその形状が限定されないので、磁気ヘッド、トランス、モータのコアなどに好適に用いることができる（特許文献7～10）。

【0006】

本発明者らは、先に、Fe-(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)-B系、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系、Fe-Co-Ni-(Zr, Nb)-B系等の非晶質合金を主体とする粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体及び放電プラズマ焼結法によるその製造方法を発

明し、特許出願した（特許文献11～13）。また、本発明者らは、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系などの非晶質合金の板状粒子を693～713Kの温度範囲で焼結したFe基軟磁性金属ガラス焼結体を発明し、特許出願した（特許文献14）。さらに、本発明者らは、Fe-Co-Ga-P-C-B系の非晶質合金を主体とするガスマイズ法で作製した粒径10～30μmの粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体について報告した（非特許文献1）。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-333660号公報

【特許文献2】

特開平9-320827号公報

【特許文献3】

特開平11-71647号公報

【特許文献4】

特開2001-152301号公報

【特許文献5】

特開2001-316782号公報

【特許文献6】

特開2002-226956号公報

【特許文献7】

特開平11-73608号公報

【特許文献8】

特開平11-73609号公報

【特許文献9】

特開平11-74109号公報

【特許文献10】

特開平11-74111号公報

【特許文献11】

特開平8-337839号公報

【特許文献12】

特開平10-92619号公報

【特許文献13】

特開平11-71648号公報

【特許文献14】

特開2000-345308号公報

【非特許文献1】

沈 宝龍他「放電プラズマ焼結法によるFe-Co-Ga-P-C-Bガラス合金粉末のバルク化とその磁気特性」, 粉体及び粉末冶金, 第48巻, 第9号, 2001年9月, pp858-862

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

アモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように比較的低温で焼結しなければならず、また、機械的に粉碎したものであるために良質な粉末ではなく、高密度の焼結体が得られず、透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0009】

上記の特許文献11～13に記載された従来の焼結合金は、所定の組成の合金を溶製してから鋳造法、単ロール法、双ロール法による急冷法によって、バルク状、リボン状、線状体などの種々の形状として製造し、これらを粉碎して粉末化する工程により得られたものや高圧ガス噴霧法によって製造した粉末を原料として使用している。

【0010】

これらの原料合金は、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が20K以上の金属ガラスであるが、ガラス形成能を評価するもう一つの指標である換算ガラス化温度 T_g/T_1 （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。）が0.59未満であるため、十分なガラス形成能がない。そのため、高圧ガス噴霧法により球状金属ガラス合金微粒子を直接作製するのは困難であった。

【0011】

単ロール又は双ロールを用いる液体急冷法においては、金属ガラス合金の溶湯はノズルから高速回転中の銅製ロールに直接噴出され、熱伝導性の良い銅製ロールに熱が奪われ、ガラス形成能の低い合金でも、リボン状のアモルファス合金が作製される。一方、高圧ガス噴霧法は、ノズルから噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガス流を噴霧することによって金属ガラス合金の液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、粉末粒子が生成される。冷却媒体は霧囲気ガスであるため、十分な熱吸収能力がない。したがって、ガラス形成能の低い合金では、非晶質相を主体とする組織を有する粉末粒子の製造は粒径が大きくなるほど困難である。

【0012】

そこで、本発明者らは、特許文献14に開示しているように、液体急冷法によって得られた金属ガラス合金薄帯を粉碎して分級することにより板状粒子を作製した。しかし、その板状粒子は流動性が乏しく、密度の高い圧粉体が得られない。その影響で、十分に焼結した密度の高い焼結体（相対密度が99%以上）の作製は困難であり、得られた焼結体は透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0013】

また、非特許文献1に開示したとおり、723Kの焼結温度で作製したガラス単相焼結材は相対密度は約96%であり、その保磁力は115A/mであり、同組成の急冷リボン材より相当に大きな値であった。焼結温度が高いほど高密度の焼結体が得られるが焼結温度が高くなると結晶相が析出し軟磁気特性が低下するという問題がある。よって、高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、非晶質合金形成能が非常に優れ、あわせて軟磁性特性も優れた特定組成の合金により、冷却速度の遅い噴霧法によって粒径の大きな球状金属ガラス合金粒子を得ることと、この球状金属ガラス合金粒子を用いて高圧力を加えてプラズマ放電焼結することにより相対密度が99.0%以上の金属ガラス相からなる高密度焼結体を製作する

ことにより、非常に優れた軟磁性特性を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼合金軟磁性材料を提供するものである。

【0015】

本発明の非晶質軟磁性合金焼結体を製造するための金属ガラスは、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が25K以上、さらに好ましくは40K以上を有し、かつ T_g/T_1 （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が0.59以上であるため、高圧ガス噴霧法により金属ガラス単相の球状合金粒子が簡単に製造でき、真球状に近い球状合金粒子が得られる。

【0016】

すなわち、本発明は、（1）噴霧法によって得られた粒径が30μm以上125μm以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで3800（μ_{max}）以上の透磁率と19（A/m）以下の保磁力（Hc）を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co：4～15%，Ga：0.5～10%，P：7～15%，C：3～7%，B：3～7%，Fe：残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が25K以上を有し、かつ T_g/T_1 （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が0.59以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼合金軟磁性材料、である。

【0017】

上記の第一の組成の球状金属ガラス合金粒子は、Gaの組成比を0.5～10原子%とすることにより、非晶質軟磁性合金の過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を25K以上にすることができます。また、Gaは、Feとの間での混合エンタルピーが負であり、Feよりも原子半径が大きく、さらに、Feよりも原子半径が小さいP、C、Bとともに用いることにより、結晶化し難く、非晶質構造の熱的に安定化した状態となる。さらに、Gaは非晶質軟磁性合金のキュリー温度を高め、

各種磁気特性の熱安定性を向上させることができる。組成比が10原子%を越えると、Fe量が相対的に低下して飽和磁化が低下し、また、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が消失するので好ましくない。Gaの組成比は、2原子%以上8原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

【0018】

Feは磁性を担う元素であって、Gaと同様に本発明の非晶質軟磁性合金に必須の元素である。Coは、Feとともに磁性を担う元素であって合金の飽和磁化を向上させる。また、Coには合金の非晶質形成能を高める作用がある。この場合、Coの組成比を4原子%～15原子%の範囲にすると、合金の液相線温度T_lが低下し、これにより非晶質形成能の程度を表す換算ガラス化温度（T_g/T_l（T_gはガラス遷移温度、T_lは液相線温度（いずれも絶対温度）））が0.59以上に高くなつて非晶質形成能が向上する。従つて、急冷速度が比較的に低速でも組織全体を非晶質相とすることができます、従来では得られなかつた高圧ガス噴霧法によって粒径の大きな球状粒子を容易に得ることができます。Coの組成比は、7.5原子%以上12.5原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

【0019】

Pは特に非晶質形成能が高いので、このPを必ず含み、それ以外にC、Bを含むようにすると、組織の全体が非晶質相になるとともに過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が発現しやすくなる。また、Cの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。さらにBの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。

【0020】

また、本発明は（2）噴霧法によって得られた粒径が30μm以上125μm以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで3800（μ_{max}）以上の透磁率と19（A/m）以下の保磁力（Hc）を持つFe基合金軟磁性材料であつて、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga：0.5～10%，P：7～15%，C：3～7%，B：3～7%，Si：1～7%，Fe：残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただしT_xは結晶化開始温度、T_gはガラス遷移温度を

示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が25K以上を有し、かつ T_g/T_1 (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が0.59以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料、である。

【0021】

上記の第二の組成の球状金属ガラス合金粒子は、前記(1)の合金組成に比べてCoを含有しないものであるが、代わりにSiを1~7%含有する。PとSiの組成比を上記の範囲とすれば、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を向上させ、非晶質単相となるバルクの大きさを増大させることができる。Siの組成比が7原子%を越えるとSiの量が過剰になり、過冷却液体領域 ΔT_x が消滅するおそれがあるので好ましくない。

【0022】

さらに、本発明は(3)上記(1)又は2の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料を573~723Kの温度範囲で熱処理した6000(μ_{max})以上の透磁率と14(A/m)以下の保磁力(Hc)を持つことを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料、である。

【0023】

さらに、本発明は(4)ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、分級することによって得られた粒径 $30\mu m$ 以上 $125\mu m$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を放電プラズマ焼結法により、昇温速度40K/分以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度をTとした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、200MPa以上の圧力下で焼結することを特徴とする上記(1)又は(2)のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法、である。

【0024】

さらに、本発明は(5)焼結後573~723Kの温度範囲で熱処理することを特徴とする上記(3)の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法、である。

【0025】

さらに、本発明は、組成が原子%で、Co:4~15%, Ga:0.5~10%, P:7~15%, C:3~7%, B:3~7%, Fe:残部、又は組成が原子%で、Ga:0.5~10%, P:7~15%, C:3~7%, B:3~7%, Si:1~7%, Fe:残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴を急冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が30μm以上125μm以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法、である。

【0026】

本発明のFe基焼結合金軟磁性材料は、室温において軟磁性を有し、1.2~1.4Tの高飽和磁化を示す。また、キュリー温度は600K以上であり、磁気特性の熱的安定性を有する。この焼結体は1.6μΩm以上の高い比抵抗値を示す。

【0027】

なお、上記の特性は、放電プラズマ焼結装置を用い、直径20mm、厚さ5mmの円盤状に焼結して作製したFe基合金軟磁性材料を、その後、軟磁気特性の評価のためにワイヤ放電加工により外形18mm、内径12mmのリング状に加工したものについての値である。

【0028】

本発明において、焼結原料の球状微粒子は、所定組成の合金を溶製してから高圧ガス噴霧法（ガスマトマイズ法）によって製造することにより得られる。ガスマトマイズ法により得られた前記組成の非晶質軟磁性合金は、室温において良好な軟磁性を示す。このため優れた軟磁気特性材料として各種の応用に有用なものとなる。従来の合金は、ガスマトマイズ法により得られた粉末の形状は球状又は略球状である（例えば、特許文献6参照）が、完全な球状ではなかった。

【0029】

本発明に係る非晶質軟磁性合金の組成は、十分なガラス形成能を持つ組成であるので、ガスマトマイズ法により流動性のよい、ほぼ真球状の球状微粒子が得られ、箔帶を粉碎した粒子に比べて高密度の圧粉体が得られやすく、これを焼結す

ることにより真密度に近い焼結体が得られる。

【0030】

上記の非晶質軟磁性合金微粒子の製造方法の一例として、ガスアトマイズ法について説明する。ガスアトマイズ法は、不活性ガスで満たされたチャンバー内部に上述の組成からなる非晶質軟磁性合金の溶湯を、高圧の不活性ガスによって霧状に噴霧し、該チャンバー内部の不活性ガス霧囲気中で急冷して合金粉末を製造するというものである。

【0031】

図1は、ガスアトマイズ法による合金粉末の製造に好適に用いられるガスアトマイズ装置の一例を示す断面模式図である。このガスアトマイズ装置は、溶湯坩堝1と、不活性ガス噴霧器3と、チャンバー4を主体として構成されている。溶湯坩堝1の内部には合金溶湯5が充填されている。また、溶湯坩堝1には加熱手段として高周波加熱コイル2が備えられており、合金溶湯5を加熱して、溶融状態に保つように構成されている。そして、溶湯坩堝1の底部には溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて滴下されるか、又は溶湯坩堝1内に不活性ガスを加圧状態で導入して合金溶湯5を溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて噴出させる。

【0032】

不活性ガス噴霧器3は溶湯坩堝1の下側に配置されている。この不活性ガス噴霧器3には、Ar、窒素等の不活性ガスを導入するための不活性ガス導入流路7と、この不活性ガス導入流路7の先端部であるガス噴射ノズル8とが設けられている。不活性ガスは、図示しない加圧手段によって予め2～15MPa程度に加圧されており、不活性ガス導入流路7によって、不活性ガス噴霧器3まで導かれ、ガス噴射ノズル8からチャンバー4内部へガス流gとなって噴出される。

【0033】

チャンバー4の内部には、不活性ガス噴霧器3から噴出される不活性ガスと同種の不活性ガスが充填されている。チャンバー4内部の圧力は70～100kPa程度に保たれており、また、温度は室温程度に保たれている。

【0034】

合金粉末を製造するには、まず、溶湯坩堝1に充填された合金溶湯5を溶湯ノズル6からチャンバー4内に滴下するか噴出させる。同時に、不活性ガス噴霧器3のガス噴射ノズル8から不活性ガスを噴射する。噴射された不活性ガスはガス流gとなって、滴下又は噴出された溶湯まで達し、噴霧点pにおいて溶湯に衝突することにより溶湯は急冷凝固し、非晶質相を主相とする球状の粒子となってチャンバー4の底部に堆積する。このようにして金属ガラス単相からなる合金粉末が得られる。

【0035】

図2に、得られた球状粒子のSEM(走査電子顕微鏡)観察像を示す。図2に示すように、粒径が数 μm から数十 μm 程度のほぼ真球状の球状粒子であることがわかる。合金粉末の粒径は、噴出する不活性ガスの圧力、溶湯の滴下又は噴出速度、溶湯ノズル6の内径などにより調整することができ、数 μm ～百数十 μm のものを得ることができる。アモルファス相を持つ最大粒子寸法は約53～125 μm である。

【0036】

上記の方法により、 T_x が約760K～800K、 T_g が約723K～775K、 T_1 が約1220K～1300Kの球状金属ガラス合金粒子を製作することができる。粒径が大きくなると、粉末は橢円形になり、流動性が悪くなる。粒径が小さいと、粉末粒子の比表面積が大きくなり、酸化しやすく、作業時に取り扱いが危険であるため、放電プラズマ焼結に好ましい粒径の範囲は30～125 μm 、より好ましくは、ガラス相が得られる最大寸法範囲の53～100 μm である。

【0037】

次に、本発明のFe基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法について説明する。図3は、本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するために用いて好適な放電プラズマ焼結装置の一例の主要部断面を示すもので、この例の放電プラズマ焼結装置は、筒型のダイ9と、このダイ9の内部に挿入される上パンチ10と下パンチ11と、下パンチ11を支え、後述するパルス電流を流す他方の電極ともなるパンチ電極12と、上パンチ10を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となるパンチ電極13と、上下のパンチ10、11に挟まれた焼結原料

14の温度を測定する熱電対15を主体として構成されている。

【0038】

前記構成の放電プラズマ焼結装置を用いてFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するには、上記の球状微粒子を用意する。次に、球状微粒子14を図3に示す放電プラズマ焼結装置の上下パンチ10, 11の間に充填し、チャンバーの内部を真空引きするとともに、パンチ10, 11で上下から圧力Pを加えて成形すると同時に、例えば、図4に示すような、12パルス流した後で2パルス休止する周期のパルス電流Iを球状微粒子に印加し、成形する。この放電プラズマ焼結処理においては、通電電流により、図3に示す球状微粒子14の温度を厳格に管理できるのでヒータによる加熱などよりも遙かに正確に温度管理ができ、これより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

【0039】

本発明において、焼結温度は、粉体合金を固化成型するために573K以上とすることが必要であるが、この球状微粒子は、大きな過冷却液体域 $\Delta T_x = T_x - T_g$ を有しているので、この温度以上の領域で加圧焼結することによって、高密度の焼結体を得ることができる。

【0040】

ただし、焼結温度が結晶化開始温度 T_x に近いと、結晶核の生成開始（構造の短範囲秩序化）や結晶析出開始による磁気異方性を生じるので軟磁性特性が劣化するおそれがある。したがって、本発明における温度の上限は、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度をTとした場合、好ましくは $T \leq T_x$ の範囲とされる。さらに、ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

【0041】

本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、ゆっくりとした昇温速度では結晶相が生成するため、40K/分以上とするのが好ましい。また、焼結の際の圧力については、加圧力が低いと高密度の焼結体を形成できないため、200MPa以上とするのが好ましく、さらに、300MPa以上とすることが好ましい。付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状などに

よって、好適な冷却速度が決まるが、通常は1～10²K/分程度の範囲を目安とすることができる。

【0042】

さらに、得られた焼結体に真空中で30分程度の熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理の温度はキュリー温度以上であり、かつ磁気特性を劣化させる結晶が析出する温度以下とされ、具体的には、573～723Kの温度範囲が好ましく、より好ましくは573～673Kとされる。

【0043】

このようにして得られた焼結体は、原料粉末として用いられた前記Fe基軟磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであるから、室温で優れた軟磁気特性を有し、特に比抵抗値が1.6μΩm以上と高いものである。このため、優れた軟磁気特性を有する材料として、この焼結体を磁気ヘッドのコア、トランスのコア、又はパルスモータの磁心などのような磁気部品等に広く適用することができ、従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

【0044】

なお、上記説明では、Fe基軟磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法を用いたが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによっても金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結軟磁性材料を得ることができる。

【0045】

【実施例】

球状合金粒子の作製

Fe、Co及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金及びB、Siを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気中においてこれらの原料を高周波誘導加熱炉で溶解し、合金インゴットを作製した。これらのインゴットを坩堝内に入れて所定の合金組成の溶湯を溶製し、孔の直径0.8mmの溶湯ノズルを用い、溶湯を滴下させてガス噴射ノズルの噴射圧力を9.8MPaでガスマトマイズすることによって球状合金粉末を製造した。

【0046】

得られた合金粉末を篩を用いて、53、75、100、125及び $125\mu\text{m}$ 以上を分級し、それぞれをX線回折、DSC測定を行って、結晶化しているかどうかを確認し、そのアモルファス相を持つ最大粒子を表1および表2に示した。表1と表2に示すように、アモルファス相を持つ最大粒子寸法は $53\mu\text{m} \sim 125\mu\text{m}$ であり、そこで、粒径 $53\mu\text{m} \sim 125\mu\text{m}$ のものを選別して後の焼結工程に原料粉末として使用した。

【0047】

表1に、上記のガスアトマイズ法によって得られたCoを含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号10～12の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

【0048】

【表1】

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大粒子寸法 (μm)	Tg (K)	Tx (K)	Tg/Ti
1	Fe ₇₀ Co ₅ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	75	723	763	0.590
2	Fe _{67.5} Co _{7.5} Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	763	0.593
3	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	125	723	770	0.610
4	Fe _{62.5} Co _{12.5} Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	767	0.597
5	Fe ₆₀ Co ₁₅ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	767	0.597
6	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₀ C ₆ B ₄	75	730	771	0.595
7	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₀ C ₄ B ₆	75	725	775	0.594
8	Fe ₆₅ Co _{12.5} Ga _{2.5} P ₁₀ C ₄ B ₆	53	727	760	0.591
9	Fe ₆₅ Co _{7.5} Ga _{7.5} P ₁₀ C ₄ B ₆	53	730	760	0.591
10	Fe ₆₅ Co ₂₀ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	作製できない	735	758	0.585
11	Fe ₆₂ Co ₅ Ga ₅ P ₂₀ C ₄ B ₄	作製できない	730	762	0.575
12	Fe ₇₀ Co ₅ Ga ₅ P ₄ C ₁₀ B ₄	作製できない	728	753	0.571

【0049】

また、表2に、上記のガスアトマイズ法によって得られたCoを含有せず、Siを含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号7～9の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

【0050】

【表2】

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大粒子寸法 (μm)	Tg (K)	Tx (K)	Tg/Tl
1	Fe ₇₅ Ga ₅ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	745	780	0.593
2	Fe ₇₈ Ga ₂ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	733	775	0.595
3	Fe ₇₇ Ga ₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	125	750	798	0.605
4	Fe ₇₆ Ga ₂ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	735	775	0.598
5	Fe ₇₆ Ga ₄ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	745	788	0.593
6	Fe ₇₅ Ga ₄ P ₉ C ₆ B ₄ Si ₃	75	750	790	0.590
7	Fe ₆₇ Ga ₁₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	715	745	0.565
8	Fe ₇₁ Ga ₃ P _{15.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	740	780	0.582
9	Fe ₆₉ Ga ₃ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₁₀	作製できない	720	740	0.566

【0051】

実施例1

焼結原料として実施例3のFe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄なる組成の合金粒子を用いた。図5は、この合金粒子のDSC曲線 (Differential scanning calorimeter; 示差走査熱量測定による曲線) を示すものである。図5のDSC曲線より、原料合金粒子のTx = 770 K, Tg = 723 K, ΔTx = 47 Kが求められる。

【0052】

約10 gの前記原料をWC製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填し、チャンバーの内部を3 × 10⁻⁵ Torrの雰囲気中で上下のパンチ10、11で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通信して加熱した。パルス波形は図4に示すように12パルス流した後で2パルス休止するものとし、3 t/cm²の圧力をかけた状態で室温から焼結温度723 Kまで試料を加熱させ、約5分間保持することにより焼結を行った。昇温速度は50 K/分とした。なお、放電プラズマ焼結機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末原料にかかる温度よりも低い温度であり、焼結温度はこの温度に基づく推定値である。

【0053】

実施例2

200 MPaの圧力をかけた以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0054】

比較例1

100 MPaの圧力をかけた以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0055】

比較例2

焼結温度を775K（金型測定温度743K）とした以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0056】

比較例3

焼結温度を800K（金型測定温度763K）とした以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0057】

図6は、実施例1で得られた焼結体のDSC曲線を示すものである。図6のDSC曲線より、焼結体のTx = 770K、Tg = 723K、ΔTx = 47Kが求められる。図5及び図6の結果より、原料合金粒子と焼結体とのTx、Tg、ΔTxが同じであることがわかる。

【0058】

図7は、実施例1で得られた焼結体の破断面のSEM（走査電子顕微鏡）観察写真を示す。図7に示すように、ガラス遷移温度Tgで焼結を行ったため、合金粒子が軟化、変形し、緻密な焼結体が得られていることがわかる。つまり、このように、ガラス遷移温度Tgで非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

【0059】

図8は、実施例1で得られた焼結体の飽和磁化特性を示す。図8に示すように、室温において軟磁性を有し、1.2～1.4 Tの高飽和磁化を示す。

【0060】

図9は、実施例1、比較例2、3の焼結したままの状態における焼結体のX線回折試験結果を示す。比較のために、粉末試料のX線回折図形も併せて示す。実施例1の図形はハローなパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。

【0061】

図10は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力と密度、相対密度の関係を示すものである。図10に示されるように、加圧力の上昇に伴って焼結体の密度は増大し、200MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.0%以上の高密度の焼結体が、さらに300MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.7%以上の高密度の焼結体が得られている。

【0062】

図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係（テスト荷重1.96N）を示すものである。図11に示されるように、同じ組成の直径2mmのバルク鋳造合金のビッカース硬さは約875であるが、加圧力の上昇に伴って焼結体の硬度も増大し、バルク鋳造合金のビッカース硬さに近づくことが分かる。

【0063】

また、図12は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の熱処理前（曲線A）と熱処理後（曲線B）のものについて、焼結時の加圧力と透磁率（ μ_{max} ）、保磁力（Hc）の関係を示すものである。軟磁気特性についても、加圧力の上昇によって改善し、200MPaの加圧力での焼結体は3800の透磁率（ μ_{max} ）と19A/mの保磁力（Hc）を示し、さらに、熱処理を施すと、600以上高い透磁率（ μ_{max} ）と14A/m以下の低い保磁力（Hc）を有することが分かる。さらに、300MPaの加圧力での焼結体は、5700の透磁率（ μ_{max} ）と11A/mの保磁力（Hc）を示し、さらに、熱処理を施した後、8900の高い透磁率（ μ_{max} ）と6A/mの低い保磁力（Hc）を有することが分かる。

【0064】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

図 1 は、本発明の Fe 基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子を製造する際に用いる高圧ガス噴霧装置の一例の構造を示す断面模式図である。

【図 2】

図 2 は、本発明の Fe 基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子の一例の SEM (走査電子顕微鏡) 観察像を示す図面代用写真である。

【図 3】

図 3 は、本発明方法を実施するために用いる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図 4】

図 4 は、図 3 に示す放電プラズマ焼結装置で焼結原料に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図 5】

図 5 は、実施例 1 における原料合金粒子の DSC 曲線を示すグラフである。

【図 6】

図 6 は、実施例 1 における焼結体の DSC 曲線を示すグラフである。

【図 7】

図 7 は、実施例 1 における焼結体の破断面の SEM (走査電子顕微鏡) 観察像を示す図面代用写真である。

【図 8】

図 8 は、実施例 1 において得られた焼結体の飽和磁化特性を示すグラフである。

【図 9】

図 9 は、実施例 1、比較例 2、3 において得られた焼結体の X 線回折图形を示す図である。

【図 10】

図10は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の密度、相対密度の焼結時の加圧力依存性を示すグラフある。

【図11】

図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係を示すものである。

【図12】

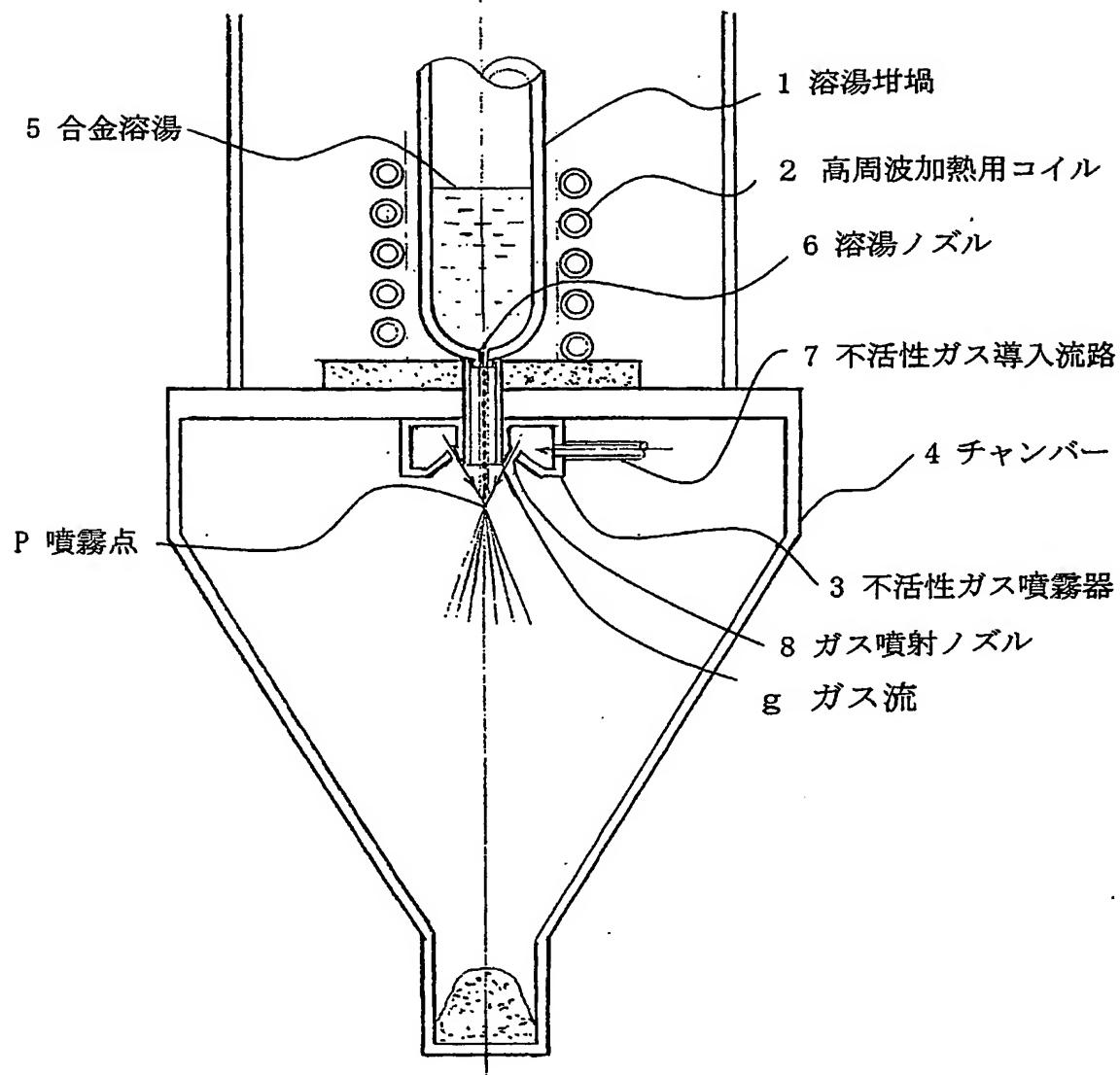
図12は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の透磁率、保磁力の加圧力依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

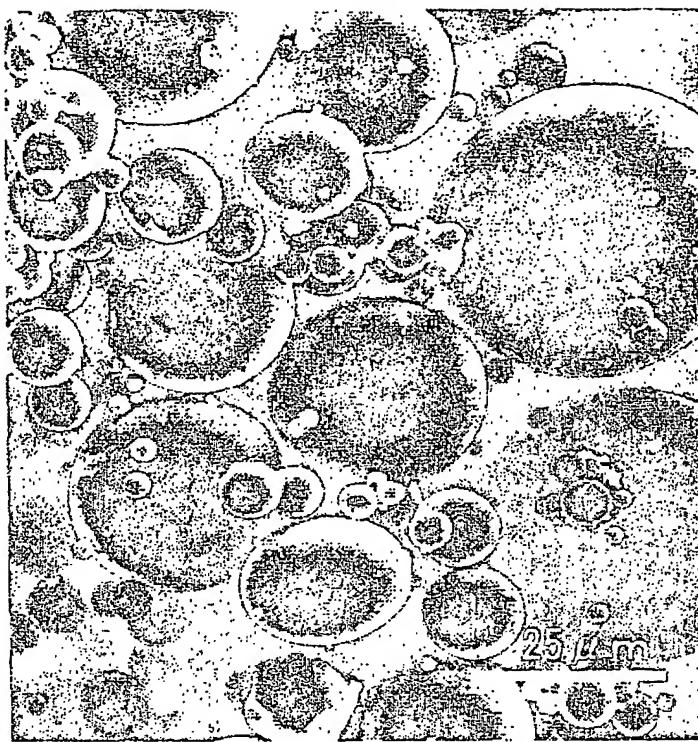
- 1 溶湯坩堝
- 2 高周波加熱コイル
- 3 不活性ガス噴霧器
- 4 チャンバー
- 5 合金溶湯
- 6 溶湯ノズル
- 7 不活性ガス導入流路
- 8 ガス噴射ノズル
- g ガス流
- p 噴霧点
- 9 ダイ
- 10, 11 パンチ
- 12, 13 パンチ電極
- 14 焼結原料
- 15 熱電対

【書類名】 図面

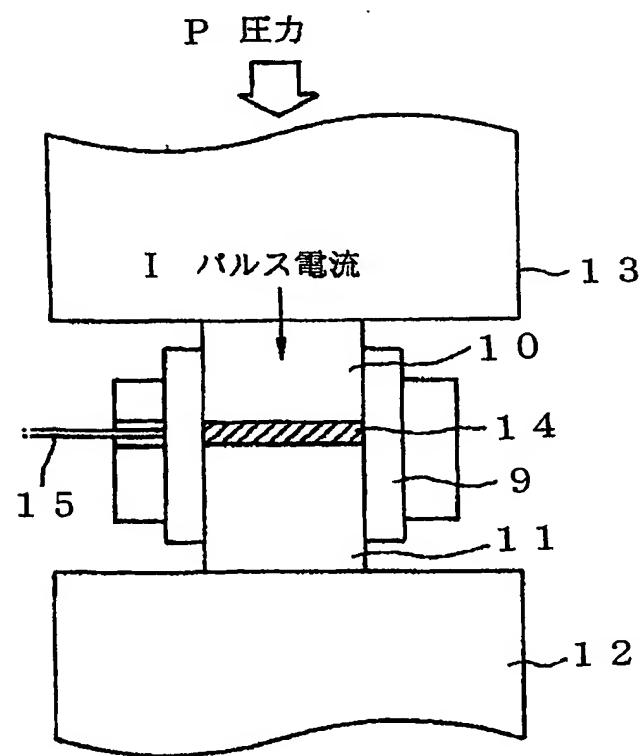
【図1】



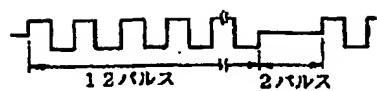
【図2】



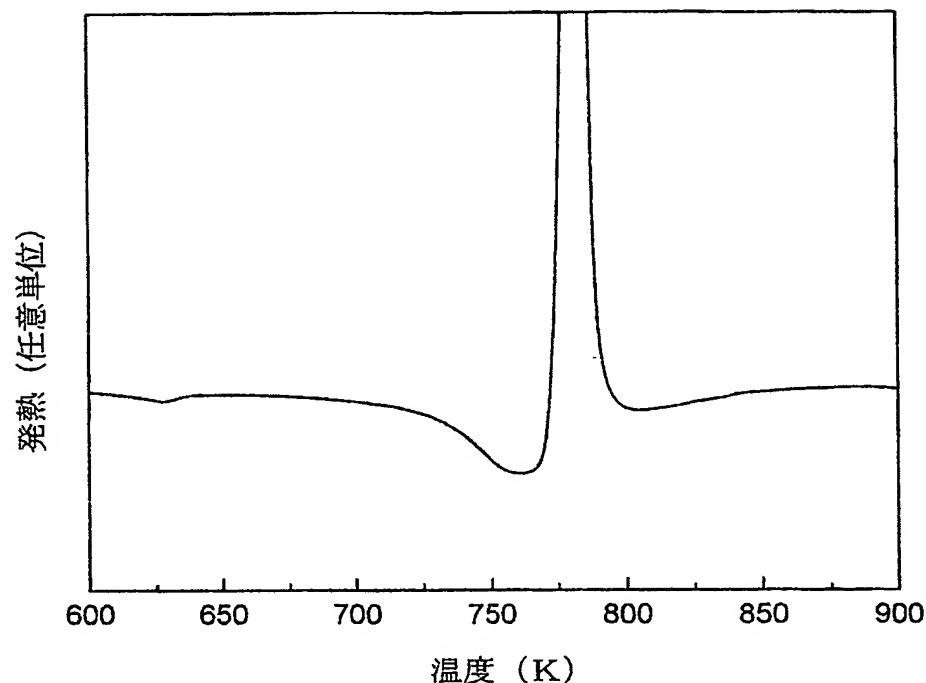
【図3】



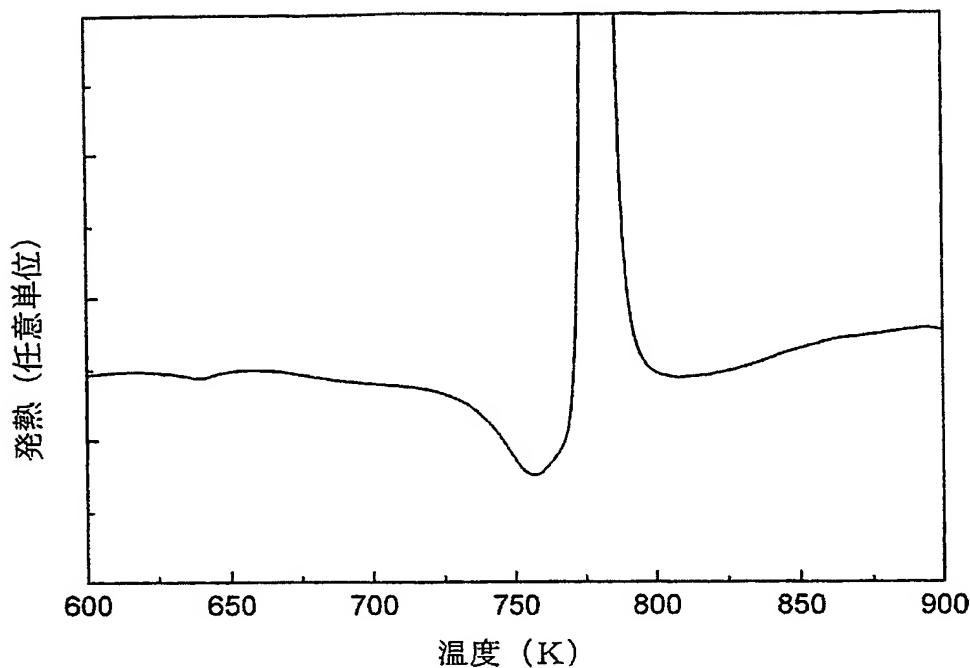
【図4】



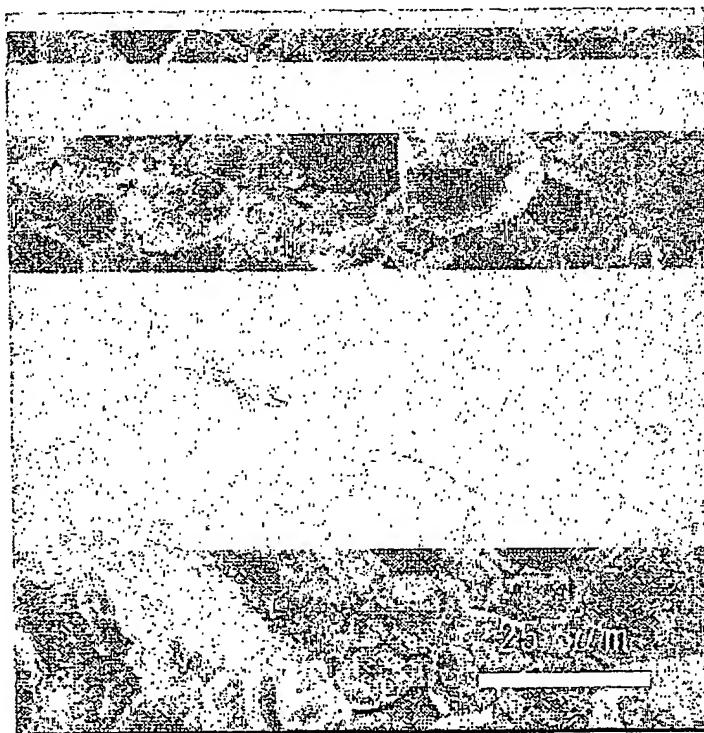
【図5】



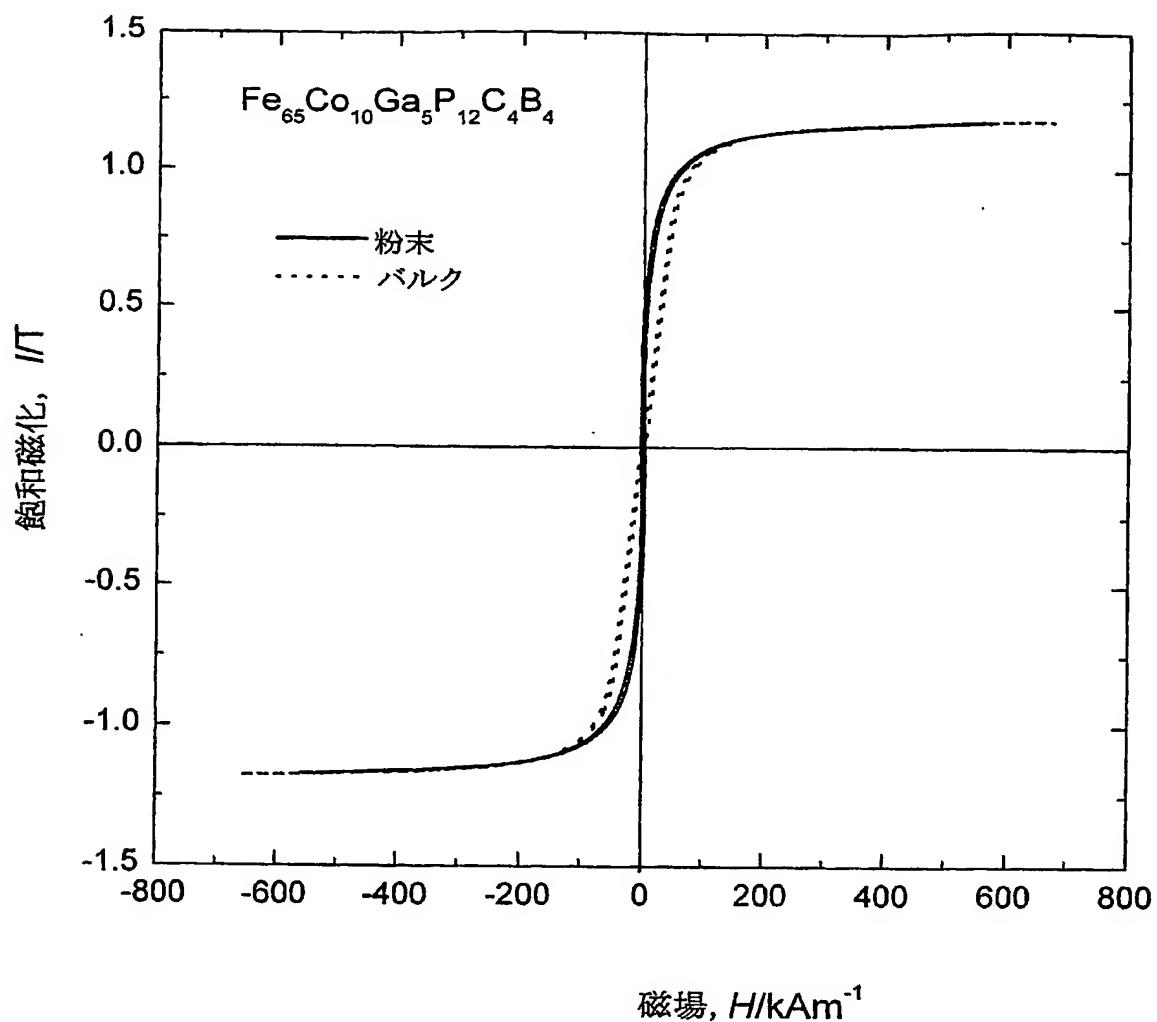
【図6】



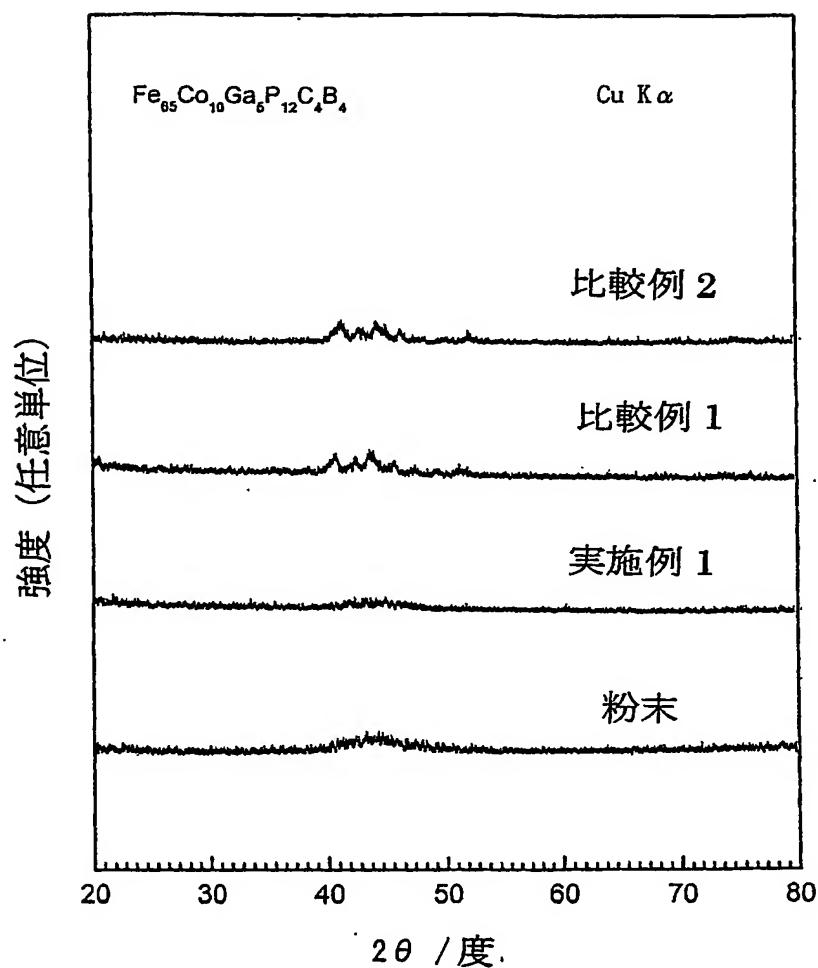
【図7】



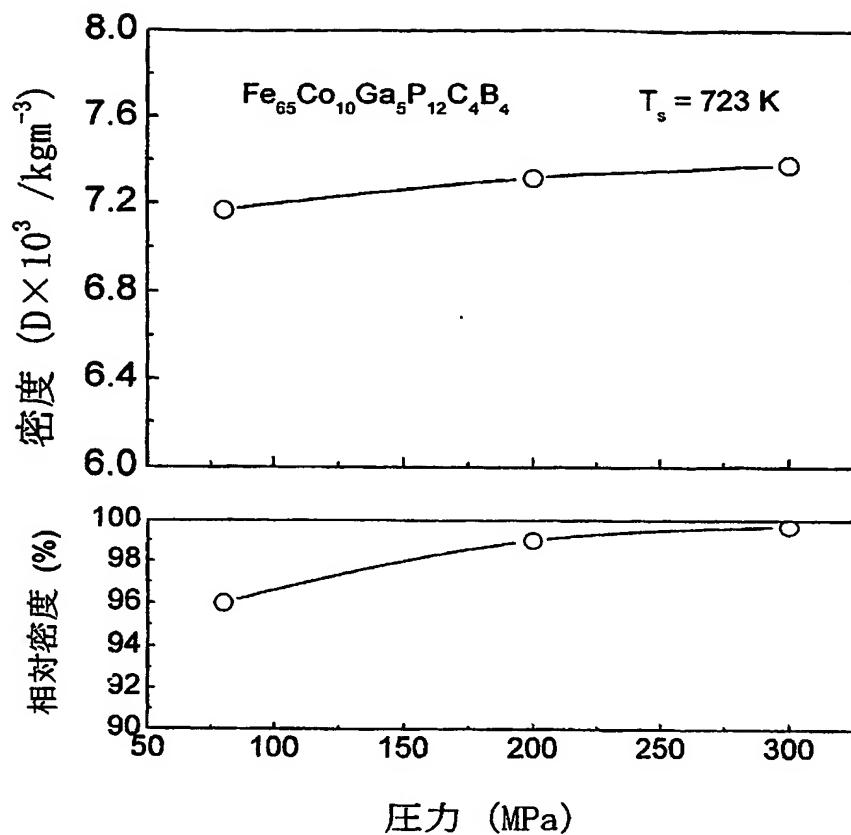
【図8】



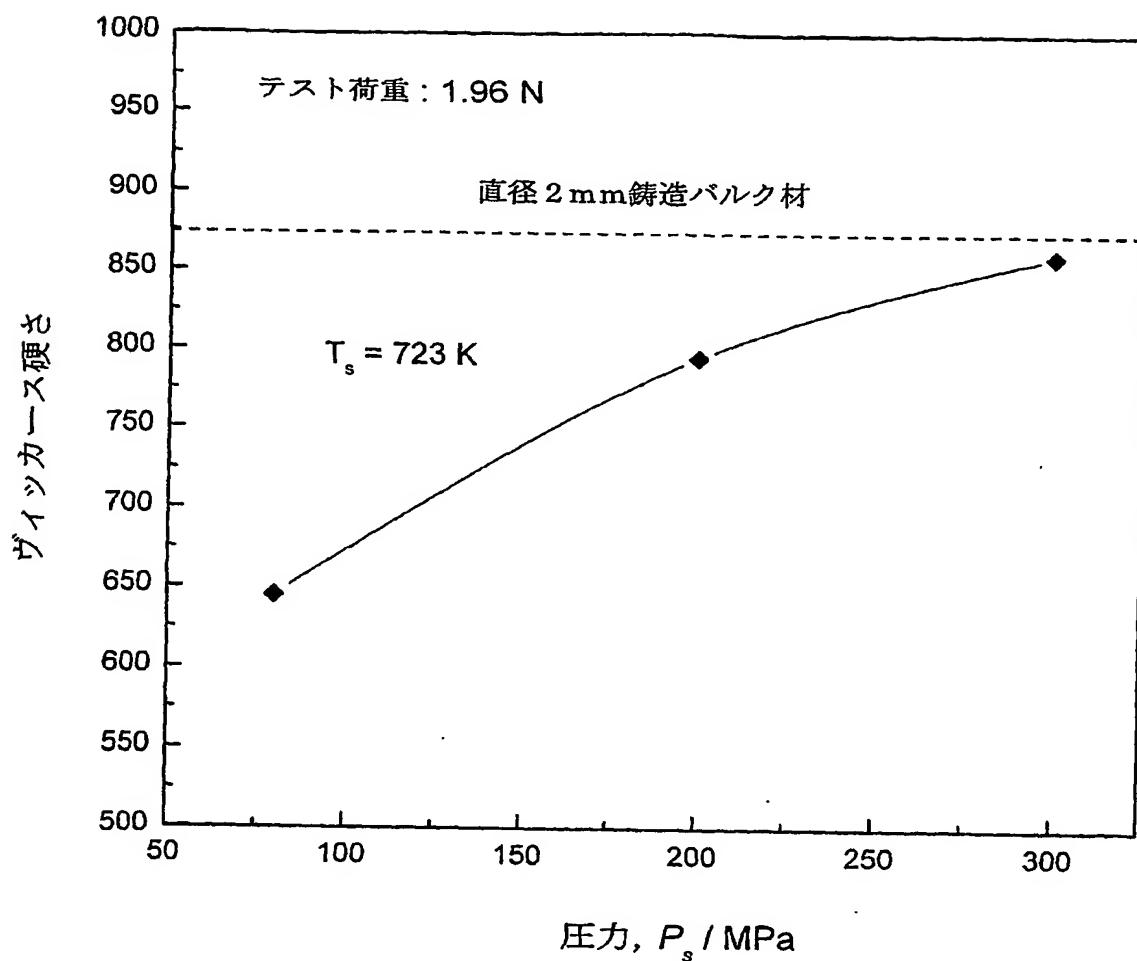
【図9】



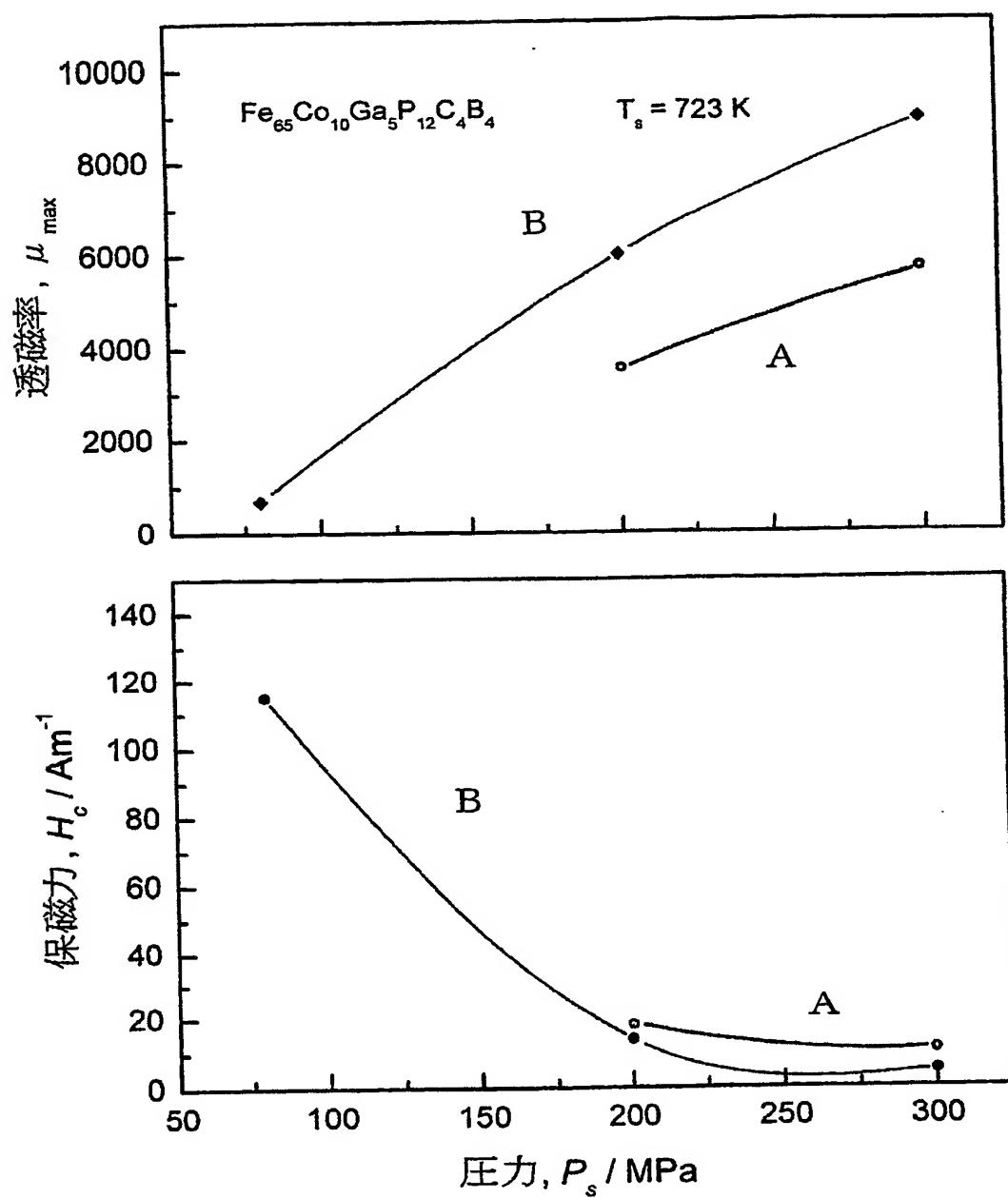
【図10】



【図11】



【図12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

【構成】 Fe-Co-Ga-P-C-B系又はFe-Ga-P-C-B-Si系のガスアトマイズ法で作製した粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200 MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッドやトランス又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供する。

【選択図】 図10

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】 特願2002-374553
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2002-374553

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月 24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2002-374553

出願人履歴情報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏名 独立行政法人 科学技術振興機構